

Estudio espectroelectroquímico de la reducción de percloroetileno sobre un electrodo de cobre

Verónica Sáez, María Deseada Esclapez-Vicente, José González-García, Pedro Bonete, Juan Manuel Pérez*

Grupo de Espectroelectroquímica, Fotoelectroquímica y Modelización y Grupo de Nuevos Desarrollos Tecnológicos en

Electroquímica: Sonoelectroquímica y Bioelectroquímica.

Departamento de Química Física e Instituto de Electroquímica.

Universidad de Alicante Ap. Correos 99. 03080 Alicante. Spain

*JMPM@ua.es



1. Introducción

El percloroetileno (C_2Cl_4) es un compuesto organoclorado utilizado ampliamente como disolvente en numerosos sectores industriales. Como disolvente orgánico volátil se considera un compuesto tóxico y peligroso cuyo tratamiento como vertido está regulado tanto en emisiones gaseosas como líquidas, especialmente el agua contaminada con un bajo nivel de percloroetileno (ppm).

Actualmente se está analizando la depuración de este tipo de residuos mediante un tratamiento electroquímico, sonoquímico y sonoelectroquímico [1]. Una primera aproximación al tratamiento electroquímico pasa por un estudio voltamétrico de una disolución acuosa de percloroetileno (PCE). Este estudio trae una serie de inconvenientes asociados no sólo al estado superficial del electrodo, sino también a las propiedades físico químicas del compuesto: baja solubilidad en agua (150 mg/L a 20°C) y alta volatilidad (presión de vapor: 1.9 kPa a 20°C, punto de ebullición: 121°C, log Pow: 2.6) presentando una cinética electródica muy lenta enmascarada con el electrolito fondo y siendo propenso, en ciertas condiciones, a formar sistemas bifásicos. Todos estos inconvenientes hacen que la información que puede proporcionar un estudio voltamétrico se pueda enriquecer mediante la utilización de técnicas espectroelectroquímicas que proporcionan información acerca de la naturaleza de los adsorbatos presentes en el electrodo.

En el presente trabajo se ha empleado la técnica conocida como SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy), utilizando un electrodo de cobre aprovechando la alta intensificación proporcionada por este metal [2].

2. Experimental

Los experimentos electroquímicos y espectroelectroquímicos se realizaron utilizando un electrodo de cobre previamente tratado. Con el objetivo de obtener un factor de rugosidad muy alto, la superficie del electrodo de cobre se pule con alúmina (1, 0.3 y 0.05 μm) y a continuación se aplica un tratamiento anódico a 0.5V durante 40 segundos, seguido de un proceso de reducción a -0.8V durante 10 segundos en 0.2M $CuSO_4$ + 0.4M H_2SO_4 [3]. En todos los experimentos se utilizó un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia y un hilo de platino como contraelectrodo. La figura 1 muestra el montaje experimental utilizado en los experimentos SERS.

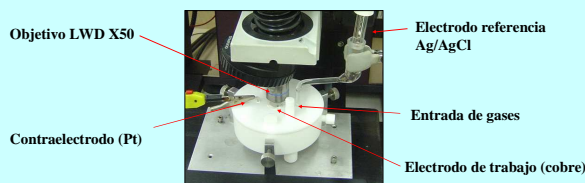


Fig. 1.- Célula espectroelectroquímica montada sobre la platina del microscopio confocal

Los espectros SERS fueron obtenidos con un espectrómetro Raman confocal (LabRam, Jobin-Yvon Horiba) empleando un láser de He-Ne de 17 mW y un objetivo 50x de focal larga (0.5 NA).

5. Referencias

- [1] Verónica Sáez, Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. 2007.
- [2] A. Kudelski, J. Bukowska, M. Janik-Czachor, W. Grochala, A. Szummer, M. Dolata *Vibrational Spectroscopy* 16 (1998) 21-29.
- [3] M. Graff, J. Bukowska, K. Zawada *Journal of Electroanalytical Chemistry* 567 (2004) 297-303.

6. Agradecimientos

Los autores agradecen a los SS.TT.II. de la Universidad de Alicante las facilidades dadas en la utilización del espectrómetro Raman, a COST D32 por la divulgación del trabajo en su web y a la Generalidad Valenciana por su financiación mediante el proyecto GV05/104. M.D. Esclapez agradece a la Caja de Ahorros del Mediterráneo por su financiación mediante su beca predoctoral.

3. Resultados y discusión

Reducción electroquímica de PCE

Estudio voltamétrico y espectroelectroquímico de la reducción de PCE

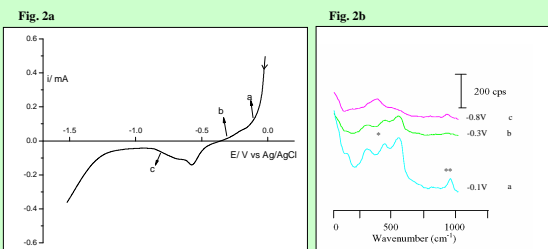


Fig. 2a.- Voltograma lineal obtenido con un electrodo de cobre tratado, área geométrica 0.0707 cm^2 , 0.05M Na_2SO_4 , 50mV/s.

Fig. 2b.- Espectros SERS obtenidos con un electrodo de cobre tratado a diferentes potenciales en 0.05M Na_2SO_4 , E vs Ag/AgCl. * óxidos de cobre ** banda sulfato

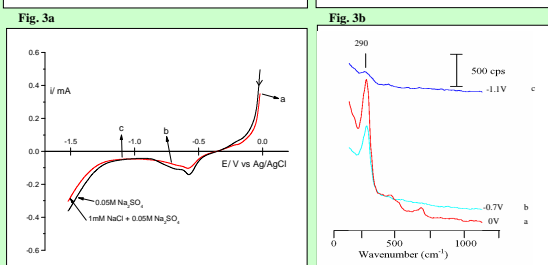


Fig. 3a.- Voltograma lineal obtenido con un electrodo de cobre tratado, área geométrica 0.0707 cm^2 , 0.05M Na_2SO_4 y 1mM NaCl + 0.05M Na_2SO_4 , 50mV/s.

Fig. 3b.- Espectros SERS obtenidos con un electrodo de cobre tratado a diferentes potenciales en 1mM NaCl + 0.05M Na_2SO_4 , E vs Ag/AgCl.

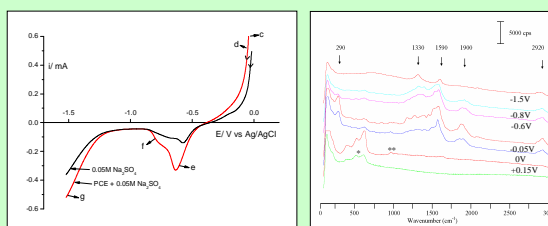


Fig. 4a.- Voltograma lineal obtenido con un electrodo de cobre tratado, área geométrica 0.0707 cm^2 , 0.05M Na_2SO_4 y PCE + 0.05M Na_2SO_4 , 50mV/s.

Fig. 4b.- Espectros SERS obtenidos con un electrodo de cobre tratado a) electrodo de cobre en seco b) 0.05M Na_2SO_4 c-g) 0.05M Na_2SO_4 + PCE, E vs Ag/AgCl * óxidos de cobre ** banda sulfato

Frecuencia/ cm^{-1}	Modo normal	Asignación grupos
1900	$\nu(C \equiv C)$ $\nu(C=C)$	$(-C \equiv C-)$ $(=C=C=)$
1570	$\nu(C=C)$	$C=C$
290	$\nu(Cu-Cl)$	$Cu-Cl$

Tabla 1.- Tabla de frecuencias

La figura 2 muestra el perfil voltamétrico de la superficie de cobre en medio sulfato ácido y los espectros SERS obtenidos a diferentes potenciales a lo largo del perfil voltamétrico. Se puede ver como las bandas asociadas a los óxidos de cobre (*) claramente observables a -0.1V vs Ag/AgCl, disminuyen a lo largo del barrido (-0.3V vs Ag/AgCl) hasta desaparecer a -0.8V vs Ag/AgCl y menores. La figura 3 muestra el perfil voltamétrico y los espectros SERS obtenidos en presencia de 1mM NaCl. Se observa la aparición de la banda a 290 cm^{-1} asociada al enlace Cu-Cl y su desaparición a potenciales tan negativos como -1.1 V vs Ag/AgCl. En este caso el perfil voltamétrico queda menos definido, pero sin un incremento de corriente, asociado a la posible estabilización de especies oxidadas de cobre en superficie (complejos con Cl⁻). La figura 4 muestra el perfil voltamétrico obtenido en presencia de PCE y una serie de espectros SERS a diferentes potenciales de electrodo, correspondientes a la reducción de percloroetileno sobre cobre en 0.05M Na_2SO_4 . La ruptura de enlaces C-Cl del compuesto organoclorado se pone de relieve por la observación de una banda centrada a 290 cm^{-1} , a potenciales comprendidos entre +0.05 y -1 V (vs Ag/AgCl), correspondiente a la tensión del enlace Cu-Cl. Además, la aparición de una banda a ≈ 1900 cm^{-1} , entre +0.05 y -1 V (vs Ag/AgCl), indica la presencia en la superficie del electrodo de posibles estructuras del tipo acetileno o polino ($-C \equiv C-$) o policumuleno ($=C=C=$). Por último, la observación de dos bandas centradas a 1330 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} , confirman la carbonización reductiva del PCE sobre el electrodo de cobre (formación de carbón electroquímico) a potenciales suficientemente negativos.

4. Conclusiones

El estudio espectroelectroquímico ha mostrado que la reducción de percloroetileno tiene lugar, al menos a nivel monocapa, a potenciales más positivos de donde tiene lugar la reducción de los óxidos de cobre. No obstante, la reducción de éstos y, por lo tanto, la obtención de una superficie más libre de óxidos, cataliza la reducción del percloroetileno. La técnica SERS ha puesto de manifiesto la presencia, en la superficie del electrodo, de átomos de Cl enlazado a Cu, de especies derivadas del acetileno y de la carbonización de la estructura $C=C$ (carbón electroquímico).